

506,977

16 PCT

06 SEP 2004

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/076203 A1

(51) 国際特許分類: B41M 5/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02822

(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 10 日 (10.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-63058 2002 年 3 月 8 日 (08.03.2002) JP
特願2002-93335 2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002) JP
特願2002-93371 2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002) JP
特願2002-95470 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子1-4-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 義雄 (YOSHIDA, Yoshio) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 今井 大介 (IMAI, Daisuke) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 遠藤 昭一 (ENDO, Shoichi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 吉村 次郎 (YOSHIMURA, Jiro) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 近藤 登 (KONDO, Noboru) [JP/JP]; 〒114-0002 東

京都 北区 王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 岩崎 和博 (IWASAKI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 滝田 清暉, 外 (TAKITA, Seiki et al.); 〒160-0021 東京都新宿区歌舞伎町2-41-12 岡塾ビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INK JET RECORDING SHEET

(54) 発明の名称: インクジェット記録シート

(57) Abstract: An ink jet recording sheet comprising a gas permeable support and, superimposed thereon, a highly glossy cast coating recording layer comprising a pigment and a binder constituted mainly of polyvinyl alcohol, characterized in that the pigment is composed of a mixture of alumina (A) and silica of 100 to 500 nm average particle diameter (B) in a A : B weight ratio of 95 : 5 to 50 : 50. The silica (B) is preferably a cationized silica, and the alumina (A) is preferably γ -alumina. These enable obtaining not only gloss comparable to that of a silver salt photograph but also excellent ink absorptivity and printing density.

(57) 要約: 本発明は、透気性を有する支持体上に、顔料と主としてポリビニルアルコールからなるバインダーを含む高光沢のキャスト塗工記録層を有するインクジェット記録シートであって、前記顔料がアルミナ (A) と平均粒子径が 100~500 nm であるシリカ (B) を、重量比で A : B = 95 : 5 ~ 50 : 50 の割合で併用したことを特徴とするインクジェット記録シートである。上記シリカ (B) はカチオン性を付与されたシリカであることが好ましく、アルミナ (A) は γ -アルミナであることが好ましい。これらにより銀塩写真並みの光沢と共に、優れたインク吸収性及び印字濃度を得ることができる。



WO 03/076203 A1

明 細 書

インクジェット記録シート

5 技術分野

本発明は、着色剤を含有する微小インク滴を噴射して記録する為のインクジェット記録シートに関し、特に銀塩写真に近い高い光沢を有する記録を得ることのできる、インクジェット記録シートに関する。

10 背景技術

近年、パーソナルコンピュータの高速大容量化やデジタルカメラの普及により、オフィスのみならず家庭でも一般の人が画像を扱うことが多くなってきている。この場合、これら機器からの画像の出力として、安価で音が静かなインクジェット記録方式が普及するに従い、このインクジェット記録方式に対して銀塩写真に近い高い品質の画像が求められるようになってきている。ここで銀塩写真に近い画像とは、画像の解像度、色再現性及び光沢感が同時に、銀塩写真と同程度得られることである。

ハードの面では、インクジェット用インク滴の微少化やインクの改良が大幅に進み、例えばフォトタイプと呼ばれる高画質のインクジェットプリンターにおいては、シアン、マゼンタ、イエロー、及びブラックの4色に加え、これらの淡色インクを、従来より一層小さいインク滴として多量に吐出することにより、高解像度及び良好な色再現性を実現している。しかしながら、これらプリンターから吐出されるインクを受容し、銀塩写真並みの画像として記録するには、それに適した記録シートが必要である。すなわち、1) 多量のインクを受容出来るにもかかわらず高速乾燥が可能であること、2) 画像に光沢を与えること、3) 記録画像の温度や湿度に対する保存性が良好であること、4) 取り扱い時に、簡単に剥がれたり傷ついたりしないことが必要である。

この場合、画像に光沢感を付与するためには高光沢の記録シートが必要であり、多量のインクを受容して高解像度と優れた色再現性を得るためには相当厚さのイ

ンク受容層が必要である。

上記高光沢の記録シートを得る手段としては、キャストコート法と、レジンコート法が知られている。キャストコート法によるインクジェット記録シートに関する発明は、特開昭62-95285号公報、同63-264391号公報、特
5 開平2-274587号公報、同5-59694号公報などに開示されている。
これらの発明は、何れも、いわゆるキャスト塗工紙に関するものであり、合成シリカを主成分とする顔料とバインダーとからなる記録層を、記録層が湿潤状態にあるうちに加熱された鏡面仕上げ面に圧着して、該記録層表面に鏡面を写し取ると同時に乾燥させ、高光沢面を得るものである。しかしながら、これらの方法で
10 得たシートにおける記録前の白紙光沢度は銀塩写真に近いものの、記録部分の光沢感、銀塩写真の光沢感から程遠いものであった。

一方、レジンコート法によるインクジェット記録シートに関する発明は、特開平10-119423号公報、特開平11-20306号公報等の開示されている。これらの発明は、基紙の表面に、白色顔料等を添加したポリオレフィン等の
15 熱可塑性樹脂被覆層を設け、この樹脂被覆紙上に、ポリビニルアルコール、ゼラチン等の親水性バインダーと無機微粒子を含有する記録層を設けたものである。
しかしながら、これらのインクジェット記録用紙の場合には、透気性のない樹脂被覆紙を支持体として用いるために、記録層を塗布した後の乾燥に時間がかかり、生産性が極めて低いという欠点があった。

20 用紙の光沢度は、印刷用においては、通常75度反射光を測定して光沢度としている。しかしながら、銀塩写真のよう光沢感、下記表に示すように75度反射と目視（写像性）との相関が低い。そこで、より相関が高い光沢度の尺度として、垂直方向から見た光沢度、即ち20度反射光沢度が用いられている。それでも、実際に記録画像の光沢感を比べると、20度光沢度と目視の間の相関は不十分であった。
25

	レジコート IJ 紙			シリカ 100%キャスト IJ 紙			
	A 社	B 社	C 社	S 1	S 2	S 3	S 4
20° 光沢度 (%)	66.3	81.6	51.5	21.3	23.8	30.8	36.9
75° 光沢度 (%)	99.1	100.3	98.5	79.7	79.2	82.5	81.7
写像性 (%)	65.4	83.0	72.1	45.3	34.0	45.8	49.2

上記のように、銀塩写真の写像性は 65～85%程度であるが、シリカのみを顔料としたインクジェットキャスト塗工紙の写像性は 20～30%である。

そこで、インクジェット記録法により記録した画像の、銀塩写真並みの光沢感についていろいろ検討した結果、記録後の光沢面に外部が写って見える様子が異なることが、上記不十分な相関の原因となっていることが判明した。即ち、銀塩写真面に、例えば窓や蛍光灯を写して見たときの輪郭は、高光沢のインクジェット記録面に写して見たときの輪郭より鮮明であった。本発明においては、これを写像性として評価することによって、銀塩写真の光沢感とインクジェット記録シートの光沢感とを比較することが可能となった。

- 10 従って本発明は、この技術を更に改良し、銀塩写真並みの光沢を有すると共に、インク吸収性及び印字濃度が十分であって、記録画像の温度や湿度に対する保存性と、取り扱い時における画像の剥落や傷の付きにくい、インクジェット記録シートを提供することを目的とする。

15 発明の開示

- 本発明は、透気性を有する支持体上に、顔料と主としてポリビニルアルコールからなるバインダーを含有する高光沢のキャスト塗工記録層を有するインクジェット記録シートであって、前記顔料がアルミナ (A) と平均粒子径が 100～500 nm であるシリカ (B) を、重量比で A : B = 95 : 5～50 : 50 の割合で併用したことを特徴とするインクジェット記録シートである。上記シリカ (B) はカチオン性を付与されたシリカであることが好ましく、アルミナ (A) はγ-アルミナであることが好ましい。これらにより銀塩写真並みの光沢と共に、優れたインク吸収性及び印字濃度を得ることができる。さらに前記ポリビニルアルコ
- 20

ールとして重合度が1,000以下でケン化度が98~99モル%のポリビニルアルコール(a)と、重合度が1,500以上でケン化度が87~89モル%のポリビニルアルコール(b)の2成分を併用することにより、記録層の耐擦過性が改善され、傷つきにくい銀塩写真並みの光沢面とすることができる。また、記録層中にポリアリルアミン塩酸塩を含有させることにより、記録後の画像の、温度や湿度に対する保存性を改善することができる。さらに、記録層の支持体として、原紙の少なくとも片面に顔料とバインダーを含有するアンダー層を1層以上設けてなり、該アンダー層の顔料が、吸油量が200ml/100g以上の合成非晶質シリカ(C)と、粒子径2 μ m以下の粒子が95重量%以上である重質炭酸カルシウム(D)を含有し、前記合成非晶質シリカと重質炭酸カルシウムの重量比C:Dが50:50~80:20の割合である支持体を用いることにより、十分なインク吸収性を保持しつつ、記録層と支持体との接着強度を改善することが出来る上、取り扱い時における記録層の剥落や断裁時の紙粉の発生を少なくすることができる。

15

発明を実施するための最良の形態

本発明のインクジェット記録シートは、一般家庭でも使用しうることを目的とするので、生産性が高く安価であることが必要である。生産性は乾燥速度で決まるので、本発明においては透気性支持体を使用する。透気性があると共にインク記録層を塗工できるものであれば、布、不織布、紙など、どのようなものでも良い。しかしながら、実用上最も多い用途は紙を支持体とするものであるから、以下の説明は、紙を透気性支持体とする場合について行う。透気性支持体としての紙は、塗工紙と非塗工紙に大別されるが、本発明では後に述べる理由から塗工紙を用いることが望ましい。

上記紙の原料パルプとしては、化学パルプ(針葉樹の晒または未晒クラフトパルプ、広葉樹の晒または未晒クラフトパルプ等)、機械パルプ(グランドパルプ、サーモメカニカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ等)、脱墨パルプ等を単独で使用する事が出来る他、任意の割合で混合して使用することも可能である。前記紙のpHは、酸性、中性、アルカリ性のいずれでも良い。また、紙中に填料

を含有させることによって紙の不透明度を向上させることが好ましい。上記填料は、水和珪酸、ホワイトカーボン、タルク、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、合成樹脂填料等、公知の填料の中から適宜選択して使用することができる。その他必要に応じてサイズ剤、紙力増強剤、歩留まり向上剤、pH調整剤、及び各種染料等の助剤を適宜選択して、内部添加剤又は外部添加剤として使用することができる。

本発明において透気性支持体として好ましく用いられる塗工紙の塗工層は、後述する、本発明のインクジェット記録シートにおけるアンダー層となる。

本発明における記録層は、顔料とポリビニルアルコールとを含有するが、特に顔料として、アルミナ(A)と平均粒子径が100～500nmであるシリカ(B)を、重量比でA:B=95:5～50:50の割合で混合した混合顔料を使用する。これによって、染料インク及び顔料インクの何れに対しても、速やかなインク吸収性を付与することが出来ると共に、高印字濃度を達成することが出来る。

上記アルミナは、水酸化アルミニウムを焼成する等によって得られるアルミニウムの酸化物である。アルミナの結晶形態は数多く知られており、例えば α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ等をあげることができる。本発明においては画像部の擦過性を向上させるという点で、特に γ -アルミナが好ましく用いられる。

アルミナの粒子径やBET比表面積は必要に応じて適宜選択することが出来るが、平均粒子径は1.0～4.0 μ mであることが好ましく、特に1.5～3.3 μ mであることが好ましい。

本発明において、アルミナと堀用合するシリカとしては平均粒子径が100～500nmであるものを用いる。好ましいシリカの平均粒子径は120～450nmであり、より好ましくは200～400nmである。なお、アルミナ及びシリカの平均粒子径は、レーザー回折・散乱法により測定することができる。

記録層用塗工液の安定性という観点から、本発明においてはカチオン性が付与されたシリカを使用することが好ましい。通常、シリカは水に分散するとアニオン性のスラリーとなるが、カチオン性物質の存在下でシリカを分散した場合には、シリカ表面にカチオン性物質が結合し、カチオン性を有するシリカが得られる。

カチオン性が付与されたシリカを水に分散すると、そのスラリーはカチオン性となる。一方、アルミナの表面電荷は通常水中でプラスであるから、カチオン性を付与されたシリカを用いるときは、分散順序や他の添加剤を考慮することなく、アルミナを安定に分散させることが可能となる。しかしながら、本発明においては、通常の、表面がアニオンのシリカも使用することができる。その場合には分散に考慮を払う必要がある。

アルミナ及びシリカの平均粒子径が小さくなると、白紙光沢度が高くなる一方、インク吸収性が低下する傾向がある。また、これらの平均粒子径が大きくなると、インク吸収性は向上するが白紙光沢度が低下する傾向がある。

10 本発明においては、記録層の顔料として、前記した如く、アルミナ（A）とシリカ（B）を、重量比で $A : B = 95 : 5 \sim 50 : 50$ の割合で使用する。アルミナの比率が上記範囲より多いとインク吸収性が低下する。一方、シリカの比率が上記範囲より多いと、インク吸収性は向上するものの白紙光沢度が低下する上、記録画像の印字濃度も低下する傾向となる。本発明においては、使用割合は、A :
15 Bが（80 : 20）～（60 : 40）であることが好ましい。

なお、本発明の効果を損なわない範囲で、アルミナとシリカ以外の顔料を使用することも可能である。使用できる顔料の具体例としては、水酸化アルミニウム、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、二酸化チタン、クレー、酸化亜鉛等が挙げられる。これらを単独で用いても複数混合して用いてもよい。

20 本発明における記録層は、バインダーとしてポリビニルアルコールを含有する。ポリビニルアルコールを用いることにより、記録層の透明度が向上すると共に銀塩写真に近い光沢感が得られるだけでなく、印字濃度が向上し、鮮やかな記録画像を得ることができる。また、ポリビニルアルコールをバインダーとすることにより、カチオン性のアルミナとアニオン性のシリカを安定に分散させることができる。
25 ける。

ポリビニルアルコールは、特に重合度が1,000以下でケン化度が98～99モル%のポリビニルアルコール（a）と、重合度が1,500以上でケン化度が87～89モル%のポリビニルアルコール（b）を併用することにより、銀塩写真並みの光沢度を維持しつつ記録層の耐擦過性を改善することができる。ポリ

ビニルアルコール (a) と (b) の併用割合は重量比で 20 : 80 ~ 80 : 20 であることが好ましく、より好ましくは 30 : 70 ~ 70 : 30 の割合で混合した混合物を用いる。ポリビニルアルコール (b) の比率が 80 重量% より多いと擦過性が悪化し、ポリビニルアルコール (a) の比率が 80 重量% より多いと塗工作業時に凝固が不十分となり易くなる。

さらに、ポリビニルアルコール (a) の重合度が 1,000 を越えると塗工液の粘度安定性が悪化し、ポリビニルアルコール (b) の重合度が 1,500 未満であると塗工作業時に凝固が不十分となる傾向がある。ポリビニルアルコール (b) の重合度は 2,000 以上であれば、より良好な凝固状態を保つことができる。

上記特定の重合度とケン化度を有するポリビニルアルコールと共に、本発明の効果を損なわない範囲で、完全ケン化あるいは部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボン酸変性ポリビニルアルコール、シリル変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール樹脂、酸化澱粉、エステル化澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、カゼイン、ゼラチン、大豆タンパク、スチレン-アクリル樹脂及びその誘導体、スチレン-ブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン、塩化ビニルエマルジョン、ウレタンエマルジョン、尿素エマルジョン、アルキッドエマルジョン等を、単独で又は複数混合して使用してもよい。

バインダーの配合量は、必要な記録層強度が得られる限り特に限定されるものではないが、顔料 100 重量部に対して 5 重量部 ~ 30 重量部であることが好ましく、20 重量部以下であることがより好ましい。バインダーの配合量が少ないと記録層の強度が低下しやすく、多いとインク吸収性が低下しやすい。また、ポリビニルアルコールの配合量が少ないと白紙光沢が出にくい傾向にあるため、記録層のバインダー成分中のポリビニルアルコールは、30 重量% 以上であることが好ましく、特に 50 重量% 以上配合することが好ましい。

本発明では、インクジェット記録シートの記録面を光沢面とする方法として、キャスト塗工法を使用する。特に、湿潤法といわれる、塗工層が湿潤状態にある

うちに加熱した平滑面を有する金属ドラム（キャストドラム）に該塗工層を加圧密着させて、形成された記録層に平滑面を写し取る方法が光沢感の点から優れているので、本発明においてはこの方法を用いることが好ましい。

- キャスト法によって製造する塗工紙のインク吸収性を高めるために、キャスト
- 5 塗工層の下にアンダー層を設けることは公知である。しかしながら、記録層中の顔料としてアルミナを多用すると、記録層の強度が弱くなり、単に従来のアンダー層を設けても断裁時に紙粉が多くなる上、記録層の取り扱い方によっては記録層が剥落することがあるなど、実用上好ましくない欠点が生じる。係る欠点に関しては、塗工層顔料としてアルミナと共にシリカを用いること、及びバインダー
- 10 としてポリビニルアルコールを用いることによって改善されるが、更に、本発明においては、下記組成の顔料とバインダーを含有する層を記録層のアンダー層として設けることが好ましい。アンダー層で使用する顔料は吸油量が $200\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以上の合成非晶質シリカ(C)と粒子径が $2\text{ }\mu\text{ m}$ 以下の粒子が 95 重量%以上である重質炭酸カルシウム(D)との混合物であることが好ましく、上記(C)
- 15 と(D)の配合重量比は $C:D=50:50\sim80:20$ であることが好ましい。

炭酸カルシウムは大きく分けて2つに分類される。その一つは、石灰石をそのまま物理的に粉碎して作る天然製品（重質炭酸カルシウム）であり、他の一つはいろいろな原料を化学的に反応させて製造する沈降製品（軽質炭酸カルシウム）等である。本発明の前記アンダー層には、これらのうち重質炭酸カルシウムを使用する。重質炭酸カルシウムは吸油量が低く、少ないバインダー量で高い表面強度を得ることができるが、重質炭酸カルシウム単独ではアンダー層として必要なインク吸収容量を確保することが難しい。そこで本発明においては吸油量が $200\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以上の合成非晶質シリカを混合して用いる。

- 上記重質炭酸カルシウムにおける、粒子径が $2\text{ }\mu\text{ m}$ 以下の粒子の割合が 95 %
- 25 未満であると、重質炭酸カルシウムの表面積が小さくなりすぎてアンダー層のインク吸収容量が不足する。そこでインク吸収容量の不足を補うために合成非晶質シリカの割合を増やすとアンダー層の強度が弱くなるので好ましくない。

また、重質炭酸カルシウムの平均粒子径が小さくなるにしたがい、アンダー層の強度が低下するとともに、重質炭酸カルシウム分散液の流動性が悪化して、ア

ンダー層塗工液の塗工適性が低下し、均一な塗工面が得られないなど、好ましくない傾向が生じる。従って、前記重質炭酸カルシウムの平均粒子径は、0.1～0.7 μm であることが好ましく、特に、平均粒子径が0.2～0.5 μm であることが好ましい。なお、上記平均粒子径と粒子径の分布は、レーザー光回折・

5 散乱法にて測定した値である。

一方、アンダー層中に用いる合成非晶質シリカの吸油量は200ml/100g以上であることが好ましいが、特に300ml/100g以上であることが好ましい。200ml/100g以下の吸油量では、アンダー層のインク吸収容量が不十分となる傾向にある。

10 合成非晶質シリカと重質炭酸カルシウムは、それぞれ単独で分散してから混合しても、同時に分散しても良い。また、一方の顔料を分散しておいてから、他方の顔料をその分散液に加えて分散しても良い。作業性や分散程度の制御の面から、合成非晶質シリカと重質炭酸カルシウムを別々に分散してから、各々をアンダー層塗工液に配合することが好ましい。また、これらの分散時にカチオン性分散剤
15 を用いることが好ましい。これは、アンダー層塗工液にインク定着剤等のカチオン性の助剤（インク定着剤等）を配合しても塗工適性に優れた塗工液を得ることができるからである。

合成非晶質シリカ（C）と重質炭酸カルシウム（D）の混合重量比は、通常、C：Dが50：50～80：20の範囲で使用するが、50：50～70：30
20 であることが特に好ましい。合成非晶質シリカ（C）が50重量%未満の場合には、アンダー層のインク吸収容量が不十分となる。反対に80重量%より大きいと、アンダー層のインク吸収容量は増大するが強度が弱くなる。そこで必要とするアンダー層の強度を得るためよりバインダーの使用量を多くすると、塗工液の粘度が上昇して塗工しにくくなり、塗工ムラが生じることがある。キャストコー
25 ト層はインクの発色を鮮やかにするために透明な層を設けることが好ましいので、アンダー層の塗工ムラは、最終製品であるインクジェット記録用シートの塗工層ムラとなる。

アンダー層のバインダーは特に限定されるものではなく、塗布乾燥後、皮膜を形成する樹脂であれば、公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

特にアンダー層の表面強度の観点から、セルロース繊維等の極性表面を持つ材料の接着に非常に優れ、少ない配合量でアンダー層の強度が得られるポリビニルアルコールが好ましく用いられる。また、必要に応じて、酸化デンプン、エステル化デンプン等のデンプン類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、ゼラチン、カゼイン、大豆蛋白等の蛋白質類、
5 ポリビニルピロリドン及びそれらの誘導体等、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、尿素樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン-ブタジエンラテックス、及びそれらの誘導体等、公知のバインダーを1種以上混合して用いること
10 とができる。

アンダー層中の顔料とバインダーの配合比率は、顔料100重量部に対してバインダーが15～50重量部であることが好ましく、特に顔料100重量部に対してバインダーが20～40重量部であることが好ましい。アンダー層にバインダーを多量に用いると、塗工後もバインダーの一部が顔料粒子に吸着されたまま
15 の状態になるために、アンダー層としてのインク吸収容量が不十分になる。バインダーの量はアンダー層に必要な表面強度を確保できる範囲で、できるだけ少なくすることが好ましい。

アンダー層の塗工量は、インクジェット記録シートの用途に応じて変更可能であるが、塗工量を大きくするとアンダー層の強度は低下する。アンダー層の強度
20 が低いインクジェット記録シートは裁断時の紙粉量(カッター紙粉量)が増大し、連続作業上おおきな問題となる。アンダー層の乾燥塗工量は、前記カッター紙粉量が増大せず、かつ最終製品であるインクジェット記録用キャストコート紙のハンドリングに影響の無い限り上限は特に存在しないが、インクジェット記録シートの生産性の観点からは小さい方が好ましく、 20 g/m^2 以下であることが好
25 ましい。また、アンダー層の塗工量を小さくすると、アンダー層のインク吸収容量が不十分となるため、アンダー層の塗工量は 4 g/m^2 以上設けることが好ましい。

アンダー層には、必要に応じて、顔料分散剤、保水剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、着色剤、耐水化剤、湿潤剤、可塑剤、蛍光染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、

及びカチオン性高分子電解質等の公知の助剤を適宜配合することができる。アンダー層の強度を保持するために、これらの助剤はアンダー層全体の20重量%以下の配合率であることが好ましい。

5 本発明において、原紙上にアンダー層を設ける手段としては、各種ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、カーテンコーター、キスコーター、バーコーター、ゲートロールコーター、及びグラビアコーター等、公知の塗工装置を用いることができる。

10 本発明においては、インク中の染料成分を固定化して滲みを防止する為に、記録層中にアミノ基やアンモニウム塩を有する化合物、特にこれらを有する高分子化合物を添加することが好ましい。このような高分子化合物としては、例えば、ジアルルアンモニウム塩誘導体の（共）重合体、アリルアミン塩共重合体、アンモニウム塩を有する（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド系（共）重合体、ビニルベンジルアンモニウム塩（共）重合体等のビニル（共）重合体、変性ポリビニルアルコール（PVA）、アミン・エピクロルヒドリン重付加体、ジハラ
15 イド・ジアミン重付加体、ポリアミジンなどが挙げられる。

特に、記録画像の光沢度を保ったまま高温高湿環境下での色変化を防止する、画像保存剤としての観点から、記録層中にポリアリルアミン塩酸塩を含有させることが好ましい。

20 ポリアリルアミンは側鎖に第1アミノ基を有する水溶性のカチオンポリマーであり、塩酸塩の他に各種のタイプのものがあるが、特に塩酸塩を用いたときに、インク中の着色成分とアルミナ及びポリアリルアミン塩酸塩がコンプレックスを作り、インクの着色成分の定着性が飛躍的に向上すると考えられる。また、記録層塗料の塗工適性を向上させる観点から、分子量が2,000～10,000のポリアリルアミン塩酸塩を用いることが好ましい。

25 これらの画像保存剤を記録層中に添加することにより、記録後直ちにクリヤーファイル等に保管しても、インク中の水分や、インク中に少量含有される高沸点溶剤（グリセリンやジエチレングリコール誘導体等）に起因する、経時でのニジミや色変化を防止することが出来る。

本発明における記録層の塗料は、カチオン性が付与されたシリカを顔料として

用いる場合には、アルミナ、その他の顔料、ポリビニルアルコールおよび他のバインダー、ポリアリルアミン塩酸塩などを適宜混合分散することにより製造することができる。しかしながら、通常のアニオン性シリカを用いる場合には、シリカとポリビニルアルコールの分散液を作製し、次いでアルミナやポリアリルアミン塩酸塩を混合分散するか、それぞれの分散液を作製した上で、それぞれを十分な攪拌下で注意深く混合分散する必要がある。

このようにして得られた塗料を支持体上に記録層として塗布する手段は、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、キスコーター、スクイズコーター、カーテンコーター、ダイコーター、バーコーター、グラビアコーター、コンマコーター等の公知の塗工機を用いた方法の中から適宜選択すれば良い。

記録層の塗工量は、原紙の表面を覆い、かつ十分なインク吸収性が得られる範囲で任意に調整することができるが、印字濃度及びインク吸収性を両立させる観点から、片面当たり、固形分換算で $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、生産性を加味すると $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ であることが特に好ましい。 30 g/m^2 を超えると鏡面を有するキャストドラムからの剥離性が低下し、塗工した記録層がキャストドラムの鏡面に付着するなどの問題を生じる。塗工量を多く必要とする場合には、支持体と記録層の間に前記アンダー層を設けることが好ましい。

塗工層をキャスト層とする方法としては、直説法、リウエット法、及び凝固法が知られている。本発明のアルミナとシリカとポリビニルアルコールを必須成分とする塗料を用いて、本発明の目的である銀塩写真並みの光沢面を得るには、塗工層が湿潤状態にあるうちに塗工層のバインダーを凝固させる作用を有する凝固液で処理し、半ゲル化状態の塗工面をプレスロールを介して加熱したキャストドラムの鏡面に押しつけて、記録層表面に該鏡面を写し取る凝固法が特に適している。凝固法によれば、表面の微小な凹凸を少なくすることができるので、銀塩写真並の光沢感を得やすい。

上記凝固法において、塗工層中のバインダーである、ポリビニルアルコールを凝固させる機能を有する化合物としては、ほう酸及びほう酸塩を併用することが好ましい。処理液中にほう酸塩を単独で用いた場合には、記録層中のポリビニル

アルコールとの凝固作用が強いため、加熱された鏡面ドラムにプレスロールを介して湿潤状態の記録層を圧接させて乾燥するときに、ドラム表面の光沢面を記録層に充分写し取ることが出来ない。

一方、処理液中にほう酸を単独で用いた場合には、記録層中のポリビニルアルコールとほう酸との凝固作用が充分でないために、処理液付与ロールに軟かい凝固状態の記録層が付着することがあり、良好な凝固状態の記録層を得ることが難しい。処理液中のほう酸濃度を上げることにより、ポリビニルアルコールの凝固作用を強くしようとしても、ほう酸の溶解度が低いために所望の硬さに凝固させることが難しい。

10 このような理由から、本発明においてはほう酸塩又はほう酸を単独で含有する処理液を用いるより、ほう酸塩とほう酸とを混合した処理液を用いることが好ましい。このようにすることにより、ポリビニルアルコールの凝固状態が調整しやすくなるので、良好な光沢感を有するインクジェット記録シートを得ることが容易となる。

15 処理液中のほう酸塩とほう酸の配合比は、無水物換算後の重量比で、ほう酸塩／ほう酸＝ $1/4 \sim 2/1$ の間であることが好ましい。ほう酸塩とほう酸の配合比が $1/4$ 未満では、記録層中のポリビニルアルコールの凝固が不十分になり、配合比が $2/1$ を越える場合には、記録層中のポリビニルアルコールが硬く凝固しすぎるため、記録層が充分にドラム表面の光沢面を写し取ることが出来なくなり、良好な光沢面を得ることが難しくなることがある。

20 本発明で用いられるほう酸塩としては、ほう砂、オルトほう酸塩、二ほう酸塩、メタほう酸塩、五ほう酸塩、および八ほう酸塩等を挙げることができる。なお、ほう酸塩は特にこれらに限定されるものではないが、コスト及び入手容易性等の観点からは、ほう砂を用いることが好ましい。凝固液中のほう酸塩及びほう酸の濃度は必要に応じて適宜調整することができるが、処理液中のほう酸塩とほう酸の濃度の合計が、無水物換算で $1 \sim 8\%$ の範囲であることが好ましい。ほう酸塩及びほう酸の濃度、特にほう酸塩の濃度が高すぎるとポリビニルアルコールの凝固が強くなりすぎ、白紙光沢度が低下する傾向にある。また、濃度が高いと凝固液中にほう酸が析出しやすくなるので、凝固液の安定性が悪くなる。

記録層用塗工液および処理液には、必要に応じて剥離剤を添加することが出来る。添加する剥離剤の融点は90～150℃であることが好ましく、特に95～120℃であることが好ましい。上記の範囲であれば、剥離剤の融点が鏡面仕上げの金属表面温度とほぼ同等であるため、剥離剤としての能力が最大限に発揮される。剥離剤は、上記特性を有している限り特に限定されるものではない。

本発明で使用する記録層用塗工液及び処理液には、必要に応じてポリエチレンワックスやシリコン系化合物からなる顔料分散剤、保水剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、着色剤、耐水化剤、湿潤剤、蛍光染料、紫外線吸収剤、カチオン性高分子電解質等を適宜添加することができる。

実施例

以下、本発明を実施例及び比較例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。又、特に断らない限り、以下に記載する「部」及び「%」は、それぞれ「固形分重量部」及び「固形分重量%」を表す。

実施例 1.

叩解度が285mlの広葉樹晒クラフトパルプ（L-BKP）100部からなるパルプに、タルク10部、硫酸アルミニウム1部、合成サイズ剤0.1部、及び歩留向上剤0.02部を添加したパルプスラリーから抄紙機を用いて抄紙し、支持体を得た。この支持体の両面に、片面当りの乾燥塗工量が1.5g/m²となるようにゲートロール装置によってデンプンを塗工すると同時に、一方の面に、ブレード方式で下記の塗工液Aを、アンダー層として乾燥塗工量が8g/m²となるように塗工して、坪量190g/m²のインクジェット記録シート用原紙を得た。

（アンダー層用塗工液Aの調整）

合成非晶質シリカ（サイロイドED3：グレースデビソン社製の商品名、吸油量300ml/100g）80部、重質炭酸カルシウム（スーパーコート95：ファイマテック社製の商品名、平均粒径0.67μm、粒径2μm以下の粒子の割合は95.2%）20部、ポリビニルアルコール（PVA-117：クラレ社製の商品名）25部、エチレン酢酸ビニル共重合体エマルション（スミカフレッ

クス401：住友化学社製の商品名）10部、カチオン性インク定着剤（ポリフィックス700：昭和高分子社製の商品名）5部、及びカチオン性サイズ剤（ポリマロン360：荒川化学工業製の商品名）5部を混合した、固形分が25%のカラーを調製した。

- 5 上記のようにして得られた原紙の前記アンダー層上に、下記の塗工液Bを乾燥塗工量が 20 g/m^2 となるようにロールコーターで塗工し、記録層が湿潤状態にあるうちに、下記処理液（凝固液）Cを用いて記録層中のバインダーを凝固させ、次いでプレスロールを介して、 105°C に加熱された鏡面ドラム表面に20秒間圧着して記録層に鏡面を写し取り、 210 g/m^2 のインクジェット記録シートを得た。

（記録層用塗工液Bの調整）

- 顔料として高純度アルミナ（UA5605：昭和電工株式会社の商品名、平均粒子径 $2.8\text{ }\mu\text{m}$ ）90部とカチオン性が付与されたシリカ（サイロジェット703C：グレースジャパン株式会社の商品名、平均粒子径 330 nm ）10部、
15 バインダーとして完全ケン化ポリビニルアルコール（PVA105：株式会社クラレの商品名、重合度500、ケン化度98.5）4.5部、部分ケン化ポリビニルアルコール（PVA224：株式会社クラレの商品名、重合度2,400、けん化度88.0）8.5部、ポリアリルアミン塩酸塩として分子量3,000のポリアリルアミン塩酸塩（PAA-HC1-03：日東紡社製の商品名）3部、
20 及び消泡剤0.2部を配合して、固形分濃度が28%の塗工液を調製した。塗工液の調製は以下のようにして行った。

- サイロジェット703C分散液（濃度19%）中に高純度アルミナUA5605の粉体を攪拌しながら少しずつ添加して顔料分散液とした。この分散液中に、別に調製しておいたPVA224の10%溶液とPVA105の20%溶液を順次添加し、さらにポリアリルアミン塩酸塩と消泡剤をそれぞれ添加し攪拌して均一な記録層用塗工液とした。

（凝固液Cの調整）

ほう砂（無水物換算）1.5%とほう酸3%、及び剥離剤（FL-48C：東邦化学工業（株）の商品名）0.2%を配合し、固形分濃度が4.7%の凝固液

を調製した。

実施例 2.

- 5 塗工液Bで使用した高純度アルミナ (UA 5 6 0 5) の配合量を75部、シリカ (サイロジェット703C) の配合量を25部と変更したこと以外は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録シートを得た。

実施例 3.

塗工液Bで使用した高純度アルミナ (UA 5 6 0 5) の配合量を60部、シリカ (サイロジェット703C) の配合量を40部と変更したこと以外は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録シートを得た。

10 実施例 4.

塗工液Bで使用した高純度アルミナ (UA 5 6 0 5) の配合量を50部、シリカ (サイロジェット703C) の配合量を50部と変更したこと以外は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録シートを得た。

実施例 5.

- 15 塗工液Bで使用したカチオン性のシリカ (サイロジェット703C) 10部の代わりに、アニオン性シリカであるスノーテックスPS-MO (日産化学工業株式会社の商品名、平均粒子径150nm) を25部配合したこと以外は、実施例2と全く同様にしてインクジェット記録シートを得た。塗料の調製は以下のように行った。

- 20 20%の高純度アルミナUA5605水分散液を調製し、この液中に別に調製しておいたPVA224の10%溶液とPVA105の20%溶液を順次添加攪拌して均一分散液とし、次いで攪拌を続けながらアニオン性シリカ (スノーテックスPS-MO) の分散液を徐々に添加して均一溶液とし、次いでポリアリルアミン塩酸塩と消泡剤をそれぞれ添加し、攪拌して均一な記録層用塗工液とした。

25 実施例 6.

塗工液Bで使用するシリカとして、前記サイロジェット703Cの代わりにアニオン性のスノーテックスMP4540M (日産化学工業株式会社の商品名、平均粒子径450nm) を25部配合したこと以外は、実施例2と全く同様にしてインクジェット記録シートを得た。塗料の調製は次のように行った。

20%の高純度アルミナUA5605水分散液を調製し、この液中に別に調製しておいたPVA224の10%溶液とPVA105の20%溶液を順次添加攪拌して、均一分散液とした。この液中に分散液のpHが6になるように苛性ソーダを滴下しつつ、ホモジナイザーでせん断を与えながらスノーテックスPS-MO分散液を徐々に加えて均一溶液とし、次いでポリアリルアミン塩酸塩と消泡剤をそれぞれ添加し攪拌して均一な記録層用塗工液とした。

実施例7.

塗工液Bで使用するアルミナとして、前記UA5605の代わりにAKP-G015（住友化学株式会社の商品名、平均粒子径 $2.2\mu\text{m}$ ）を75部配合したこと以外は、実施例2と全く同様にしてインクジェット記録シートを得た。

実施例8.

塗工液Bで使用した完全ケン化ポリビニルアルコール（PVA105：株式会社クラレの商品名、重合度500、ケン化度98.5）の配合量を8.5部、部分ケン化ポリビニルアルコール（PVA224：株式会社クラレの商品名、重合度2400、けん化度88.0）の配合量を4.5部としたこと以外は、実施例2と全く同様にしてインクジェット記録シートを得た。

実施例9.

塗工液Bで使用した完全ケン化ポリビニルアルコール（PVA105：株式会社クラレの商品名、重合度500、ケン化度98.5）4.5部の代わりに、完全ケン化ポリビニルアルコール（PVA110：株式会社クラレの商品名、重合度1000、ケン化度98.5）を4.5部配合したこと以外は、実施例2と全く同様にしてインクジェット記録シートを得た。

実施例10.

塗工液Bで使用した部分ケン化ポリビニルアルコール（PVA224：株式会社クラレの商品名、重合度2400、平均ケン化度88.0）8.5部の代わりに、部分ケン化ポリビニルアルコール（PVA217：株式会社クラレの商品名、重合度1700、ケン化度88.0）を8.5部配合したこと以外は、実施例3と全く同様にしてインクジェット記録シートを得た。

実施例11.

塗工液Bで使用したポリアリルアミン塩酸塩を分子量5,000のポリアリルアミン塩酸塩(PAA-HC1-05:日東紡製の商品名)に変更したこと以外は、実施例3と同様にインクジェット記録用紙を作製した。上記変更によって得られた塗工液B2のB型粘度は1960mPa・秒で塗工性は良好であった。

5 実施例12.

塗工液Bで使用したポリアリルアミン塩酸塩を分子量1,000のポリアリルアミン塩酸塩(PAA-HC1-01:日東紡製の商品名)に変更したこと以外は、実施例3と同様にインクジェット記録用紙を作製した。上記変更によって得られた塗工液B3のB型粘度は3,200mPa・秒と高く、塗工は困難であったものの、ほぼムラのない塗工面が得られた。

10

実施例13.

塗工液Bで使用した完全ケン化ポリビニルアルコールを部分を使用せず、ケンビニルアルコール(PVA224:株式会社クラレの商品名、重合度2,400、けん化度88.0)のみを13部使用したこと以外は、実施例2と全く同様にしてインクジェット記録シートを得た。

15

実施例14.

塗工液Bで使用した顔料中、アルミナを高純度アルミナ(UA5605:昭和電工株式会社の商品名、平均粒子径 $2.8\mu\text{m}$)30部と高純度アルミナ(AKP-G015:住友化学株式会社の商品名、平均粒子径 $2.2\mu\text{m}$)30部としたこと以外は、実施例3と全く同様にしてインクジェット記録シートを得た。

20

実施例15.

実施例1のアンダー層用塗工液Aで使用した重質炭酸カルシウム(スーパーコート95)20部を、FMT-UF(ファイマッテック社製の商品名、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が98%)20部に変えた他は、実施例2と同様にしてインクジェット記録シートを得た。

25

実施例16.

アンダー層塗工液Aで使用した重質炭酸カルシウムを使用せず、合成シリカ(ファインシールX-37:株式会社トクヤマの商品名)のみを100部使用すると共に、SBラテックス(LX438C:住友化学工業株式会社の商品名)5部、

ポリビニルアルコール（PVA117：株式会社クラレの商品名）20部、及び
サイズ剤（ポリマロン360：荒川化学工業株式会社の商品名）5部を配合して、
固形分濃度20%の塗工液を調製したこと以外は、実施例3と全く同様にしてイ
ンクジェット記録シートを得た。

5 実施例17.

アンダー層を、実施例16で使用した塗工液Aを用いて形成させると共に、記
録層の塗工液Bの顔料として高純度アルミナ（AKP-G015：住友化学株式
会社の商品名、平均粒子径2.2 μ m）70部とシリカ（サイロジェット703
C：グレースジャパン株式会社の商品名、平均粒子径330nm）30部を用い、
10 バインダーとしてポリビニルアルコール（PVA224：株式会社クラレの商品
名）13部、及び消泡剤0.2部を配合して調製した、固形分濃度28%の塗工
液を用いた他は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録シートを得た。
比較例1.

塗工液Bで使用したアルミナの配合量を100部とし、シリカを配合しなかつ
15 たこと以外は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録シートを得た。
比較例2.

塗工液Bで使用したアルミナの配合量を30部、シリカの配合量を70部とし
たこと以外は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録シートを得た。
比較例3.

20 塗工液Bで使用したサイロジェット703C10部の代わりにサイロジェット
710C（グレースジャパン株式会社の商品名、平均粒子径1,000nm）を
25部配合したこと以外は、実施例2と全く同様にしてインクジェット記録シ
ートを得た。
比較例4.

25 塗工液Bで使用したサイロジェット703C10部の代わりにスノーテックス
ST-O（日産化学工業株式会社の商品名、平均粒子径15nm）を25部配合
したこと以外は、実施例2と全く同様にしてインクジェット記録シートを得た。
比較例5.

実施例17において、塗工液Bで使用する顔料としてシリカを用いず、高純度

アルミナ100部（UA5605を50部、AKP-G015を50部）とし、
バインダーとして高ケンカ度ポリビニルアルコール（PVA624：株式会社ク
ラレの商品名、重合度2400，ケンカ度98.5）8部と、低ケンカ度ポリビ
ニルアルコール（デンカポパールB17：電気化学工業株式会社の商品名、重合度
5 1700，ケンカ度88.0）5部とを併用した他は、実施例17と同様にしてイン
クジェット記録シートを得た。

比較例6.

塗工液Bを、顔料として高純度アルミナ（UA5605）100部、バインダ
ーとして高重合度、低ケンカ度のポリビニルアルコール（PVA224）13部
10 を単独使用し、保存剤を配合せずに調整した他は実施例1と同様にしてインクジ
ェット記録シートを得た。

比較例7.

塗工液Bを、顔料として高純度アルミナ（UA5605）100部、バインダ
ーとして低重合度、高ケンカ度のポリビニルアルコール（PVA105）13部
15 を単独使用し、保存剤を配合せずに調整した他は実施例1と同様にしてインクジ
ェット記録シートを得た。

表1及び表3に実施例1～17及び比較例1～4で得られたインクジェット記
録シートの構成をまとめた。これらの実施例、比較例で得られた各試料について、
白紙光沢度、記録層強度として記録層の剥離性とカッター紙粉量、記録適性とし
て印字濃度、インク吸収性、写像性、記録後の表面の擦過耐性、および記録の高
20 温高湿下における変色耐性を、以下の方法で測定しあるいは評価を行った。結果
は実施例1～8を表4に、実施例9～17を表5に、比較例1～7を表6にまと
めた。なお、表中の評価記号が◎～△である場合は、実用上使用可能である。

25 (1) 白紙光沢度

JIS K7105の方法に従って測定した、白紙部分の20度鏡面光沢度を
白紙光沢度とした。白紙光沢度が15%以上であれば、銀塩写真並の光沢度であ
る。

(2) 記録層強度

a : 記録層にボールペンで文字を書いた時の記録層の剥離状態を目視評価

◎ : 記録層がボールペンにより削り取られることは全くなく、
筆記性がきわめて良好である

○ : 記録層がボールペンにより削り取られることは殆どなく、
筆記性が良好である

△ : 記録層がボールペンにより削られることがあるが、
文字の判読に可能である

× : 記録層がボールペンにより著しく削られて、文字の判読が困難である

b : カッター紙粉

10 NTカッターを用い、A4横幅(21cm)を20回断裁し、発生した紙粉量を測定した。

○ : 紙粉量が10mg以下

△ : 紙粉量が10mg以上、20mg以下

× : 紙粉量が20mg以上

15 (3) インクジェット記録試験

実施例1～17の試料について、下記のインクジェットプリンター2機種を用いて所定のベタ及び画像パターンを記録し、下記の基準によって評価した。

インクジェットプリンター PM-800C : セイコーエプソン株式会社の商品名(染料インク使用)

20 a : 印字濃度

ブラック、シアン、マゼンタ、イエローのベタパターンの濃度を、マクベス濃度計(RD915, Macbeth社製)で測定し、測定値の合計を印字濃度とした。

b : インク吸収性(ブリーディング)

25 吸収性が不足すると先に打ったインクの乾燥が不十分となり、後から打ったインクとの境界が混色して変色することを利用した。レッド(マゼンタとイエローの混色)とグリーン(シアンとイエローの混色)のベタ画像が隣接するパターンを印字し、滲み(ブリード)による境界部の変色(黒色化)を下記の基準によって目視で評価した。

- ◎：境界部で滲みが全く認められない
- ：境界部で滲みがほとんど認められない
- △：境界部で滲みが多少認められる
- ×：境界部で滲みが著しく認められる

5 c：写像性

白紙光沢度は、印字前の状態で写真並みの光沢度を示すが、画像を印字した後の光沢感が肉紙で見て写真とは異なる。この違いは単なる光沢でなく、光沢面に例えば蛍光灯などを写して見たときの写り方の相違である。この写り方を写像性として、J I S K7105 に準じて写像性測定機（型番：I C M-1 D P、スガ試験機株式会社）を用いて測定した。測定角度を60°、光学くし幅2mmとして、紙のMD方向を測定した。

数値の大きい方が写像性が高く、銀塩写真の光沢感に近い。通常の光沢銀塩写真の写像性は65～85%程度である。

(4) 取り扱い・保存性

15 a：耐擦過性

インクジェットプリンター（MC-2000、セイコーエプソン株式会社の商品名顔料インク使用）にインクジェット記録用紙を10枚セットして印字を行った際に、2枚目以降の端部にできる擦り傷の度合いを目視で評価した。

- ◎：擦り傷が全く認められない
- 20 ○：擦り傷がわずかに認められる
- △：擦り傷が認められる
- ×：擦り傷が著しく認められる

b：記録の温湿度保存性

- 25 人物画像（日本規格協会 標準画像データ N1 ポートレート）を印字し、23℃、RH50%の環境下で1日間保存した後、高温高湿（40℃、RH90%）条件に3日間暴露し、処理前後の色差を測定した。測定部位は額の肌色部分と背景の灰色部分である。測定には、測色計（N F 999：日本電色（株）製の商品名）を使用し、L*、a*、b*を測定し、 ΔE^* 及び Δa^* を算出した。 ΔE^* 及び Δa^* の算出は、次式によった。

$$\Delta E^* = ((L1^* - L2^*)^2 + (a1^* - a2^*)^2 + (b1^* - b2^*)^2)$$

0.5

$$\Delta a^* = a2^* - a1^*$$

5 なお、高温高湿処理前の測定値をL1*、a1*、b1*、高温高湿処理後の
測定値をL2*、a2*、b2*とする。

(表1)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
塗工層	アルミナA 粒径	UA5605 90 2.8 μ	UA5605 75 ↑	UA5605 60 ↑	UA5605 50 ↑	UA5605 75 ↑	UA5605 75 ↑	AKP-G015 75 2.2 μ
	アルミナ2 粒径	-	-	-	-	-	-	-
	シリカ B 粒径	SJ703C 10 330nm	SJ703C 25 ↑	SJ703C 40 ↑	SJ703C 50 ↑	PS-MO 25MP4540M 25 150nm 450nm	SJ703C 25 330nm	
	PVA a 重合度、酸化度	PVA105 4.5 PD500、酸化98.5	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	PVA b 重合度、酸化度	PVA224 8.5 PD2400、酸化88	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	保存剤 分子量	PAA-HCl-03 3000	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	シリカ	ED-3 80 300ml/100mg	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	吸油量							
	重質炭酸カルシウム 平均粒径 2 μ ↓ %	SC95 20 0.67 μ 95.2%	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	PVA	PVA117 25	↑	↑	↑	↑	↑	↑
EVA	スミカ401 10	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
ラテックス	-	-	-	-	-	-	-	
サイズ剤	ポリスロン360 5	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
定着剤	PFX700 5	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
アンダー層								

(表 2)

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
塗工層	アルミナA 粒径	UA5605 75 2.8 μ	UA5605 75 ←	UA5605 60 ←	UA5605 50 ←	UA5605 60 ←	UA5605 75 ←	UA5605 30 ←	UA5605 75 ←	UA5605 60 ←	AKPG015 70 2.2 μ
	アルミナ2 粒径	-	-	-	-	-	-	AKP-G015 30 2.2 μ	-	-	-
	シリカ B 粒径	SJ703C 25 330nm	SJ703C 25 ←	SJ703C 40 ←	SJ703C 50 ←	SJ703C 40 330nm	PS-MO 25 150nm	SJ703C 40 330nm	SJ703C 40 330nm	SJ703C 40 ←	SJ703C 30 ←
	PVA a 重合度、酸化度	PVA105 8.5 PD500、酸化98.5	PVA110 4.5 PD1000、酸化98.5	PVA105 4.5 PD500、酸化98.5	PVA105 4.5 PD500、酸化98.5	←	無添加	PVA105 4.5 PD500、酸化98.5	←	←	←
	PVA b 重合度、酸化度	PVA224 4.5 PD2400、酸化88	PVA224 8.5 PD1700、酸化88	PVA217 8.5 PD2400、酸化88	PVA224 8.5 PD2400、酸化88	←	PVA224 13 PD2400、酸化88	PVA224 8.5 PD2400、酸化88	←	←	←
	重合剤 分子量	PAA-03 3 3000	←	←	PAA-05 3 5000	PAA-01 3 1000	PAA-03 3 3000	←	←	←	無添加
	シリカ 吸油量	ED-3 80 300ml/100mg	←	←	←	←	←	←	←	X-37 100	X-37 100
	重質炭酸カルシウム 平均粒径	SC95 20 0.67 μ	←	←	←	←	←	←	FMT-UF 20 0.3 μ m	無添加	無添加
	2 μ ↓ %	95.2%	←	←	←	←	←	←	98%	-	-
	PVA	PVA117 25	←	←	←	←	←	←	←	PVA117 20	PVA117 20
アンダー層		EVA	←	←	←	←	←	←	←	SB LX 5	SB LX 5
		ラテックス	-	-	-	-	-	-	-	←	←
		サイズ剤	ポリマロン360 5	←	←	←	←	←	←	←	←
		定着剤	PFX700 5	←	←	←	←	←	←	←	←

(表 3)

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
塗工層	アルミナA 粒径	UA5605 100 2.8 μ	UA5605 30 ←	UA5605 75 ←	UA5605 75 ←	UA5605 50 ←	UA5605 100 ←	UA5605 100 ←
	アルミナ2 粒径	-	-	-	-	AKP-G015 50 2.2 μ	-	-
	シリカ B 粒径	無配合	SJ703C 70 330nm	SJ710C 25 1,000nm	ST-O 25 15nm	-	-	-
	PVA a 重合度、酸化度	PVA105 4.5 PD500、酸化98.5	←	←	←	PVA B17 5 PD1700 88	-	PVA105 13
	PVA b 重合度、酸化度	PVA224 8.5 PD2400、酸化88	←	←	←	PVA624 8 PD2400、酸化98	PVA224 13 PD2400、酸化88	-
	保存剤	PAA-HCL-03 3	←	←	←	←	←	←
	分子量	3000	←	←	←	←	←	←
	シリカ 吸油量	ED-3 80 300ml/100mg	←	←	←	x-37 100	ED-3 80 300ml	←
	重質炭酸カルシウム 平均粒径 2 μ ↓ %	SC95 20 0.67 μ 95.2%	←	←	←	無添加	SC95 20 0.67 μ 95.2%	←
	PVA	PVA117 25	←	←	←	PVA117 20	PVA117 25	←
アングラー層	EVA	スミカ401 10	←	←	←	-	スミカ401 10	←
	ラテックス	-	-	-	-	SBLX 5	-	-
	サイズ剤	ポリマロン360 5	←	←	←	-	ポリマロン360 5	←
	定着剤	PFLX700 5	←	←	←	-	PFLX700 5	←

(表 4)

白紙関係	記録関係	染料インク	印字濃度	インク吸収性	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
					30	29	27	20	31	16	29
					82	77	73	65	78	62	80
記録適性	保存性	擦過性	顔部色差	背景部色差	4	5	5	6	5	5	5
					8.04	8.05	8.00	7.96	8.00	7.75	8.10
					○	◎	◎	◎	○	◎	◎
					3.24	3.40	3.51	3.65	3.51	3.32	3.35
					2.60	2.72	2.73	3.00	2.80	2.63	2.70
					○	◎	◎	◎	◎	◎	◎

(表 5)

			実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
白紙関係	白紙光沢度	20度(%)	29	32	27	22	25	32	28	30	27	23
	写像性	60度(%)	77	78	71	64	78	77	74	77	72	70
	記録層強度	Bペン剥離性 カッター紙粉	○ 5	○ 5	○ 5	○ 6	○ 5	○ 5	○ 5	○ 5	○ 28	○ 25
記録適性	染料イオン	印字濃度	7.95	8.11	7.89	7.91	8.01	8.05	8.04	8.06	7.97	7.92
		イオン吸収性	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
保存性	額部色差		3.5	3.41	3.62	3.83	3.48	3.44	3.55	3.34	3.14	4.34
	背景部色差		2.72	2.6	2.8	3.12	2.66	2.7	2.62	2.71	2.41	3.89
擦過性			◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎

(表 6)

白紙関係	白紙光沢度	20度(%)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
	写像性	60度(%)	29	13	9	33	26	30	14
記録係	記録層強度	印字濃度	86	50	55	75	82	88	57
	記録層強度	印字濃度	○	○	○	○	○	○	△
記録適性	染料インク	インク吸収性	4	7	6	6	24	5	8
	染料インク	インク吸収性	8.06	7.70	7.53	7.98	8.10	8.12	7.9
保存性	額+B89部色差	額+B89部色差	△	◎	◎	△	×	△	○
	背景部色差	背景部色差	3.1	3.88	3.6	3.55	4.5	5.12	5.02
擦過性	擦過性	擦過性	2.44	3.21	2.84	2.74	4.01	4.55	4.36
	擦過性	擦過性	◎	◎	◎	◎	◎	×	○

- 表4及び5から明らかなように、実施例1～17のインクジェット記録シートでは、インク吸収性、印字濃度、及び白紙光沢度のいずれの点でもバランス良く良好であることが実証された。一方、表6から明らかなように、アルミナのみを記録層に含有する比較例1、6、7では、印字濃度は比較的高い値になるものの、
- 5 高重合度、低ケンカ度のPVA (b) が含まれる比較例1、5のインク吸収性は不十分であり、低重合度、高ケンカ度のPVA (a) のみが含まれる比較例7は白紙光沢度、写像性ともに低い。アルミナ(A)とシリカ(B)の配合比率が重量比でA : B = 30 : 70である比較例2と、シリカの平均粒子径が1,000 nmである比較例3の場合には、インク吸収性は高いものの白紙光沢度が低く、
- 10 シリカの平均粒子径が15 nmである比較例4の場合には、白紙光沢度は高いもののインク吸収性が非常に悪く、何れの場合も満足のできる品質の印字物を得ることは出来ないことが確認された。

産業上の利用可能性

- 15 本発明のインクジェット記録シートは、銀塩写真並の光沢を有すると共に、インク吸収性及び画像濃度が十分である上、記録画像の温湿度に対する保存性だけでなく取り扱い時における対傷性にも優れているので、産業上極めて有意義である。

請求の範囲

1. 透気性を有する支持体上に、顔料と主としてポリビニルアルコールからなる
5 バインダーを含有する高光沢のキャスト塗工記録層を有するインクジェット記
録シートであって、前記顔料がアルミナ（A）と平均粒子径が100～500 nm
であるシリカ（B）を、重量比でA：B＝95：5～50：50となる割合で
混合した混合物であることを特徴とするインクジェット記録シート。
2. 前記キャスト塗工記録層のポリビニルアルコールが、重合度が1,000以
10 上でケン化度が98～99モル%のポリビニルアルコール（a）と、重合度が1
,500以上でケン化度が87～89モル%のポリビニルアルコール（b）の2
成分を含有することを特徴とする、請求項1に記載されたインクジェット記録シ
ート。
3. 前記キャスト塗工記録層が更にポリアリルアミン塩酸塩を含有することを特
徴とする請求項1に記載されたインクジェット記録シート。
- 15 4. 前記支持体が、原紙の少なくとも片面に顔料とバインダーを含有するアンダ
ー層を1層以上有すると共に、該顔料が、吸油量200ml／100g以上の合
成非晶質シリカ（C）と、粒子径2μm以下の粒子が95重量%以上である重質
炭酸カルシウム（D）を含有し、それらの合成非晶質シリカと重質炭酸カルシウ
ムの重量比C：Dが50：50～80：20である、請求項1に記載されたイン
20 クジェット記録シート。
5. 前記シリカ（B）がカチオン性を付与されたシリカである、請求項1に記載
されたインクジェット記録シート。
6. 前記アルミナ（A）がγ-アルミナである、請求項1に記載されたインクジ
ェット記録シート。
- 25 7. 前記アルミナ（A）の平均粒子径が1.0～4.0μmである、請求項1に
記載されたインクジェット記録シート。
8. 前記キャスト塗工記録層中の顔料と主としてポリビニルアルコールからなる
バインダーの配合割合が、顔料100重量部に対して5～30重量部である、請

求項1に記載されたインクジェット記録シート。

9. 前記重質炭酸カルシウム(D)の平均粒子径が0.2~0.5 μ mである、請求項4に記載されたインクジェット記録シート。

10. 前記アンダー層中の顔料とバインダーの配合比率が、顔料100重量部に
5 対してバインダーが15~50重量部である、請求項4に記載されたインクジェット記録シート。

11. 前記キャスト塗工記録層が、湿潤法によって形成された記録層である請求項1に記載されたインクジェット記録シート。

12. 前記湿潤法が、塗工層が湿潤状態にあるうちに塗工層中のバインダーを凝
10 固させる作用を有する凝固液で処理する工程を有する凝固法である、請求項11に記載されたインクジェット記録シート。

13. 前記凝固液が、ホウ酸及びホウ酸塩を含有する、請求項12に記載されたインクジェット記録シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-280605 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claims 1 to 4; example 1 (Family: none)	1, 5, 8, 11, 12 2-4, 6, 7, 9, 10, 13
Y	JP 2000-37945 A (Nichiban Co., Ltd.), 08 February, 2000 (08.02.00), Full text (Family: none)	2
Y	JP 10-129112 A (Nichiban Co., Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), Full text (Family: none)	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 May, 2003 (12.05.03)

Date of mailing of the international search report
27 May, 2003 (27.05.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/02822

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-267549 A (Canon Inc.), 14 October, 1997 (14.10.97), Full text (Family: none)	3
Y	JP 2001-353956 A (Obara Barajiumu Kagaku Kabushiki Kaisha), 25 December, 2001 (25.12.01), Full text (Family: none)	3
Y	JP 8-318672 A (Konica Corp.), 03 December, 1996 (03.12.96), Full text (Family: none)	3
Y	EP 938980 A2 (Oji Paper Co., Ltd.), 01 September, 1999 (01.09.99), Full text & JP 11-240243 A	4, 9, 10
Y	GB 2316890 A (Somar Corp.), 11 March, 1998 (11.03.98), Full text & JP 10-76748 A	4, 9, 10
Y	JP 2001-328341 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 November, 2001 (27.11.01), Full text (Family: none)	6, 7
Y	JP 2000-211248 A (Nippon Kako Seishi Kabushiki Kaisha), 02 August, 2000 (02.08.00), Full text (Family: none)	6, 7
Y	JP 9-71035 A (Oji Paper Co., Ltd.), 18 March, 1997 (18.03.97), Full text (Family: none)	6, 7
Y	JP 2001-287442 A (Hokuetsu Paper Mills, Ltd.), 16 October, 2001 (16.10.01), Claims 1, 4; Par. Nos. [0020], [0030] (Family: none)	13
Y	JP 8-332771 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 17 December, 1996 (17.12.96), Full text (Family: none)	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02822

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-10208 A (Konica Corp.), 16 January, 2001 (16.01.01), Full text (Family: none)	13
A	JP 2001-96908 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Full text; (Family: none)	1-13
A	US 5576088 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 19 November, 1996 (19.11.96), Full text & JP 7-101142 A	1-13
A	JP 6-270530 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 September, 1994 (27.09.94), Full text (Family: none)	1-13
A	US 4879166 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 November, 1989 (07.11.89), Full text & JP 8-22608 B2	1-13
A	JP 6-255235 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 September, 1994 (13.09.94), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2000-238408 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 September, 2000 (05.09.00), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 9-272257 A (Nichiban Co., Ltd.), 21 October, 1997 (21.10.97), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 6-297830 A (Teijin Ltd.), 25 October, 1994 (25.10.94), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 11-11001 A (Gunze Ltd.), 19 January, 1999 (19.01.99), Full text (Family: none)	1-13
A	US 5965244 A (Rexam Graphics Inc.), 12 October, 1999 (12.10.99), Full text & WO 99/21703 A1 & JP 2001-520949 A.	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B41M5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-280605 A (三菱製紙株式会社) 2000. 10. 10、請求項1-4、実施例1 (ファミリーなし)	1, 5, 8, 11, 12 2-4, 6, 7, 9, 10, 13
Y	JP 2000-37945 A (ニチバン株式会社). 2000. 02. 08、全文 (ファミリーなし)	2
Y	JP 10-129112 A (ニチバン株式会社) 1998. 05. 19、全文 (ファミリーなし)	2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 05. 03

国際調査報告の発送日

27.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2H

3155

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-267549 A (キャノン株式会社) 1997. 10. 14、全文 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2001-353956 A (大原パラジウム化学株式会 社) 2001. 12. 25、全文 (ファミリーなし)	3
Y	JP 8-318672 A (コニカ株式会社) 1996. 12. 03、全文 (ファミリーなし)	3
Y	EP 938980 A2 (Oji Paper Co., Ltd) 1999. 09. 01、全文 & JP 11-240243 A	4, 9, 10
Y	GB 2316890 A (Somar Corporation) 1998. 03. 11、全文 & JP 10-76748 A	4, 9, 10
Y	JP 2001-328341 A (旭硝子株式会社) 2001. 11. 27、全文 (ファミリーなし)	6, 7
Y	JP 2000-211248 A (日本加工製紙株式会社) 2000. 08. 02、全文 (ファミリーなし)	6, 7
Y	JP 9-71035 A (王子製紙株式会社) 1997. 03. 18、全文 (ファミリーなし)	6, 7
Y	JP 2001-287442 A (北越製紙株式会社) 2001. 10. 16、請求項1、4、【0020】、【003 0】 (ファミリーなし)	13
Y	JP 8-332771 A (日本製紙株式会社) 1996. 12. 17、全文 (ファミリーなし)	13
Y	JP 2001-10208 A (コニカ株式会社) 2001. 01. 16、全文 (ファミリーなし)	13
A	JP 2001-96908 A (三菱製紙株式会社) 2001. 04. 10、全文 (ファミリーなし)	1-13
A	US 5576088 A (Mitsubishi Paper Mills Limited) 1996. 11. 19、全文 & JP 7-101142 A	1-13
A	JP 6-270530 A (旭硝子株式会社) 1994. 09. 27、全文 (ファミリーなし)	1-13

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4879166 A (Asahi Glass Company ,Ltd.,) 1989. 11. 07、全文 & JP 8-22608 B2	1-13
A	JP 6-255235 A (旭硝子株式会社) 1994. 09. 13、全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2000-238408 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 09. 05、全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 9-272257 A (ニチバン株式会社) 1997. 10. 21、全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 6-297830 A (帝人株式会社) 1994. 10. 25、全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 11-11001 A (グンゼ株式会社) 1999. 01. 19、全文 (ファミリーなし)	1-13
A	US 5965244 A (Rexam Graphics Inc.,) 1999. 10. 12、全文 & WO 99/21703 A1 & JP 2001-520949 A	1-13